第27卷 第4期
2015年7月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.4
Jul. 2015

MoO_4^{2-}和NO_2^-对碳钢小孔腐蚀的协同抑制作用

周勇 左禹

北京化工大学 材料电化学过程与技术北京市重点实验室 北京 100029

摘要：采用极化曲线、电化学阻抗谱 (EIS)、莫特-肖脱基曲线和X射线光电子能谱 (XPS) 研究了MoO_4^{2-}和NO_2^-对碳钢小孔腐蚀的协同抑制作用。结果表明，MoO_4^{2-}和NO_2^-联合应用使碳钢的亚稳态孔蚀电位 (E_m) 和孔蚀击穿电位 (E_b) 发生明显正移，并且显著提高了两者的差值，对抑制亚稳态小孔形核以及亚稳态小孔向稳态小孔转变的效果明显；MoO_4^{2-}和NO_2^-联合应用可以在碳钢表面形成一层Fe_2O_3+$Fe_2(MoO_4)_3$复合钝化膜，这层复合钝化膜的阻抗较大、缺陷较少，对碳钢的保护作用明显加强。

关键词：碳钢 小孔腐蚀 钝化膜 MoO_4^{2-} NO_2^-

中图分类号：TG172 **文献标识码：**A **文章编号：**1002-6495(2015)04-0321-06

Synergistic Inhibition of MoO_4^{2-} and NO_2^- on Pitting Corrosion of Mild Steel

ZHOU Yong, ZUO Yu

Beijing Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

Abstract: The synergistic inhibition effect of MoO_4^{2-} and NO_2^- on pitting corrosion of mild steel was studied by polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Mott-Schottky plot, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results showed that the metastable pitting potential (E_m) and the pitting breakdown potential (E_b) of the mild steel shift significantly to much positive and the value of (E_b-E_m) increased markedly when MoO_4^{2-} and NO_2^- were applied at the same time, indicating that the combined application of MoO_4^{2-} and NO_2^- not only restrained the initiation of metastable pits but also prevented the transition from metastable pits to stable pits, correspondingly where a composite passive film Fe_2O_3+$Fe_2(MoO_4)_3$ could form on the mild steel surface. The impedance of the composite passive film Fe_2O_3+$Fe_2(MoO_4)_3$ formed in the solution containing MoO_4^{2-} and NO_2^- was larger than that of the single passive films formed in the solutions with individual MoO_4^{2-} or NO_2^-, while the defects of the former was less than that of the later one, therefore, the composite passive film could provide better protectiveness for the mild steel.

Key words: mild steel, pitting corrosion, passive film, MoO_4^{2-}, NO_2^-

1 前言

具有钝化特性的金属材料在含Cl^-介质中阳极极化条件下会发生小孔腐蚀[1]。研究表明[2]，稳态小孔腐蚀发生前会经历一个亚稳态小孔腐蚀阶段。在亚稳态孔蚀阶段，金属材料表面发生着亚稳态小孔的形核、生长和再钝化三个过程，表现在极化曲线上就是钝化电流发生波动[3,4]。一旦亚稳态小孔转变为稳态小孔，钝化电流就会迅速增大而不能回归到本底电流，亚稳态小孔腐蚀就此发展成稳态小孔腐蚀，最终导致金属材料的严重腐蚀破坏。

无机阴离子可以抑制小孔腐蚀，对其作用效果

定稿日期：2014-10-22
基金项目：国家自然科学基金项目 (51171014和51210001) 资助
作者简介：周勇，男，1985年生，博士生
通讯作者：左禹，E-mail：zuoy@mail.buct.edu.cn，研究方向为材料腐蚀与防护，腐蚀电化学
DOI：10.11903/1002.6495.2014.295

和机制进行了大量的研究，涉及到的无机阴离子主要包括：NO_2^-[5,6]，MoO_4^{2-}[7,8]，PO_4^{3-}和HPO_4^{2-}[9,10]，CrO_4^{2-}和$Cr_2O_7^{2-}$[11,12]及WO_4^{2-}[13,14]等。Dong等[5,6]研究了NO_2^-对碳钢在模拟碳化混凝土孔隙液中小孔腐蚀的抑制作用，电化学噪声 (ECN) 表明NO_2^-同时抑制了小孔的形核和生长，扫描电子显微镜和原子力显微镜观察发现NO_2^-的加入使小孔的直径和深度减小。Sherbini等[7]报道了NO_2^-可以抑制金属Zn在含Cl^-的Na_2SO_4溶液中的小孔腐蚀，加入NO_2^-后，金属Zn的孔蚀电位正移，小孔腐蚀敏感性下降。Sherbini等[8]还报道了NO_2^-可以抑制金属Sn在含ClO_4^-的Na_2CO_3溶液中的小孔腐蚀，发现ClO_4^-也可以诱发小孔腐蚀。Refaey等[10]的研究发现NO_2^-可以使金属Sn和钒钢在含Cl^-的Na_2CO_3、$Na_2B_4O_7$和Na_2SO_4溶液中以及中性NaCl溶液中孔蚀电位正移，小孔腐蚀敏感性下降。Haleem等[11]和Fujioka等[15]分别研究了NO_2^-对碳钢和工业纯铁在含Cl^-的$Na_2CO_3/NaHCO_3$混合溶液中以及硼酸盐缓冲溶液中小孔腐蚀行为的影响，也得出NO_2^-可以抑制小孔腐蚀这一结论。其他研究者研究了MoO_4^{2-}对金属Zn、金属Sn、钒钢、碳钢和工业纯铁在不同电解质溶液中小孔腐蚀行为的影响，得出MoO_4^{2-}可以抑制小孔腐蚀这一结论[7,10,12]。

但是，上述研究主要集中在某一种无机阴离子上，而对这些无机阴离子之间协同作用的研究较少。本文研究了MoO_4^{2-}和NO_2^-对碳钢小孔腐蚀的协同抑制作用，所采用的研究手段包括：极化曲线、电化学阻抗谱 (EIS)、莫特-肖脱基曲线以及X射线光电子能谱 (XPS)。

2 实验方法

实验所用材料为Q235碳钢，其化学成分 (质量分数，%) 如下：C 0.16，Mn 0.53，Si 0.30，S 0.045，P 0.015，余为Fe。将碳钢加工成1 cm×1 cm×0.3 cm的试样，并用水砂纸依次逐级打磨到1000#，然后用蒸馏水和丙酮清洗样品表面。在碳钢样品背面焊接上铜导线，在表面预留0.1 cm^2，其余表面用环氧树脂封闭，制备成碳钢电极，作为电化学测试用三电极体系中的工作电极。

实验所用溶液分别为0.2 mol/L Na_2MoO_4+0.1 mol/L NaCl溶液 (pH=8.5)、0.2 mol/L $NaNO_2$+0.1 mol/L NaCl溶液 (pH=8.5) 以及0.1 mol/L Na_2MoO_4+0.1 mol/L $NaNO_2$+0.1 mol/L NaCl溶液 (pH值为8.5)，上述3种溶液均用分析纯的试剂和药品以及去离子水配制。为了方便描述，在下文中将上述3种溶液分别称为：Mo溶液、N溶液和Mo+N溶液。

极化曲线测试使用CS350电化学工作站，动电位扫描速率为0.1 mV/s，扫描起始电位为−0.2 V_{SCE}，发生击穿后停止扫描，电流密度的采样频率为20 Hz；EIS和莫特-肖脱基曲线测试使用PAPST2273电化学工作站，EIS测试在开路电位下进行，测试时正弦波交流信号的频率范围为10^5~10^{-2} Hz，振幅为10 mV；莫特-肖脱基曲线测试时起始电位为−0.2 V_{SCE}，发生击穿后停止扫描，动电位扫描速率为5 mV/s。电化学测试均在室温条件下进行，使用传统的三电极体系，其中参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，辅助电极为Pt电极，工作电极为碳钢电极，每种条件下均进行10次平行电化学测试。

使用ESCALAB-250型X射线光电子能谱(XPS)对在Mo溶液、N溶液以及Mo+N溶液中极化后的碳钢电极表面进行XPS化学成分分析。

3 结果与讨论

3.1 极化曲线

图1为碳钢在Mo溶液、N溶液以及Mo+N溶液中的动电位极化曲线。可以看出，碳钢在3种溶液中均表现出自钝化的电化学行为，腐蚀电位 (E_c) 大致相同、均维持在−0.4 V_{SCE}左右，而钝化电流密度 (I_p)、亚稳态孔蚀电位 (E_m) 和孔蚀击穿电位 (E_b) 有所差别。碳钢在Mo溶液和N溶液中的I_p值较大，而在Mo+N溶液中的I_p值较小，三者之间关系为I_p(Mo+N溶液)<I_p(N溶液)<I_p(Mo溶液)，这说明碳钢在Mo+N溶液中比在Mo溶液和N溶液中更容易发生钝化、钝化膜对碳钢的保护作用也更好。同时，在极化曲线上可以明显观察到电流波动的发生，这说明碳钢在上述3种溶液中的动电位慢扫过程中均发生了亚稳态孔蚀。

亚稳态孔蚀电位 (E_m) 是亚稳态孔蚀研究中一个很重要的电化学参数，E_m值和E_b值均可以反映出金属材料的小孔腐蚀敏感性。由于E_m值的确定受

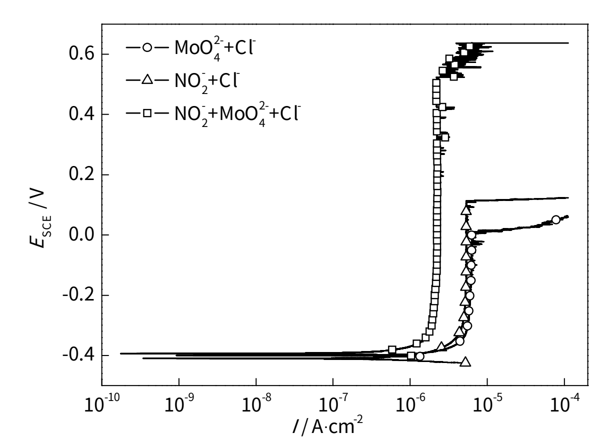


图1 碳钢在3种溶液中的极化曲线

Fig.1 Polarization curves of mild steel in the three solutions

电化学测试仪器分辨率和电流信号/噪声比的影响较大，基于前期的研究[16]，将电流波动的峰值电流首次达到0.02 μA的电位值定义为亚稳态孔蚀电位。从图1中可以看出，碳钢在3种溶液中的E_m值和E_b值之间满足：E_m(Mo+N溶液)＞E_m(N溶液)＞E_m(Mo溶液)以及E_b(Mo+N溶液)＞E_b(N溶液)＞E_b(Mo溶液)，这说明碳钢在Mo+N溶液中的孔蚀敏感性最低、其次是在N溶液中的孔蚀敏感性、在Mo溶液中的孔蚀敏感性最高。

由于小孔腐蚀具有很强的随机性和任意性，同时金属材料在某种特定环境中的E_m值和E_b值一般不是某一固定数值，而是满足一定的统计学规律，所以将碳钢在Mo溶液、N溶液以及Mo+N溶液中均进行了10次平行试验，将从10次动电位慢扫极化曲线中得到的E_m值和E_b值取平均值，结果如图2所示，相关的参数值列于表1中。从图2和表1中可以看出，E_m值和E_b值取平均值后仍然满足：E_m(Mo+N溶液)＞E_m(N溶液)＞E_m(Mo溶液)以及E_b(Mo+N溶液)＞E_b(N溶液)＞E_b(Mo溶液)，但是参数(E_b-E_m)却满足：(E_b-E_m)(Mo+N溶液)＞(E_b-E_m)(N溶液)≈(E_b-E_m)(Mo溶液)。

有研究认为，当施加在金属材料上的电位达到E_m后，亚稳态小孔腐蚀已经发生，金属材料表面出现亚稳态小孔，但是形核后的亚稳态小孔经过成长最后发生了再钝化。因此在亚稳态孔蚀阶段，虽然金属材料表面经历了亚稳态小孔形核、生长和再钝化3个过程，但是表面钝化膜只是在形核和生长过程中被局部破坏而在再钝化过程中又被修复。但是，当施加的电位达到E_b后，亚稳态小孔转变成了稳态小孔，电流密度迅速增大，稳态小孔会自发地持续发展，最终导致金属材料的严重腐蚀破坏。比较碳钢在3种溶液中的E_m值、E_b值和(E_b-E_m)值可知，MoO_4^{2-}和NO_2^-联合应用后，不仅可以显著抑制亚稳态小孔的形核、使E_m值明显负移，更为重要的一点是抑制了亚稳态小孔向稳态小孔的转变，这一点从碳钢在Mo+N溶液中的(E_b-E_m)值明显大于碳钢在Mo溶液和N溶液中的(E_b-E_m)值可以得到证实[16]。

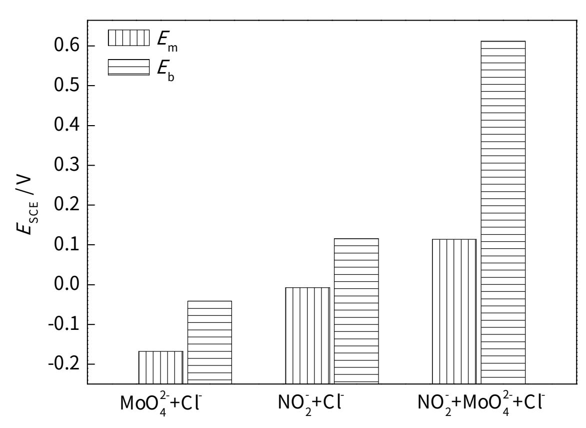


图2 碳钢在3种溶液中E_m和E_b的平均值

Fig.2 Average values of E_m and E_b for mild steel in the three solutions

表1 碳钢在3种溶液中E_m和E_b的平均值

Table 1 Average value of E_m and E_b for mild steel in the three solutions

Solution	E_m / V_{SCE}	E_b / V_{SCE}	(E_b-E_m) / V_{SCE}
Na_2MoO_4+NaCl	−0.168	−0.041	0.127
$NaNO_2$+NaCl	−0.007	0.116	0.123
Na_2MoO_4+$NaNO_2$+NaCl	0.114	0.612	0.498

根据小孔腐蚀的点缺陷模型[17]，小孔腐蚀的发生与金属材料表面钝化膜之间存在密切的联系，通过EIS测试和莫特-肖脱基曲线测试可以得到钝化膜阻抗和钝化膜缺陷等相关信息。

3.2 EIS

图3为碳钢在3种溶液中的EIS。可以看出，碳钢在3种溶液中的EIS都表现出一个容抗弧特征。碳钢在Mo+N溶液中EIS的容抗弧半径最大且明显大于碳钢在Mo溶液和N溶液中EIS的容抗弧半径，碳钢在N溶液中EIS的容抗弧半径次之，而在Mo溶液中EIS的容抗弧半径最小。有研究表明[18]，EIS容抗弧半径大小可以反映出钝化膜阻抗的大小以及钝化能力的强弱，容抗弧半径越大则钝化膜阻抗越大、钝化能力越强。由此可知，碳钢在Mo+N溶液中更容易发生钝化，钝化膜阻抗较大、对碳钢的保护作用也较强，这一点与极化曲线的结果是一致的。

3.3 莫特-肖脱基曲线

图4为碳钢在3种溶液中的莫特-肖脱基曲线。可以看出，莫特-肖脱基曲线上直线部分的斜率均为正值，这说明在3种溶液中碳钢表面钝化膜均为n型半导体。对于n型半导体可以用如下关系式来解析

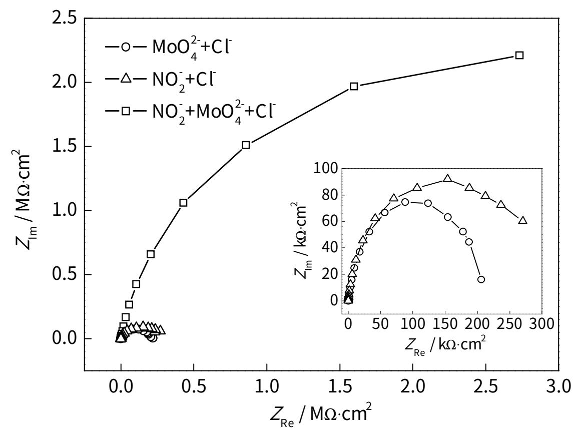
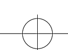


图3 碳钢在3种溶液中的Nyquist图

Fig.3 Nyquist plots of mild steel in the three solutions



莫特-肖脱基曲线[19]：

$$\frac{1}{C^2}=\frac{2(E-U_{fb}-\frac{kT}{e})}{\varepsilon\varepsilon_0 eN_D} \tag{1}$$

上式中，C代表钝化膜空间电荷层电容、E代表所施加的电位、U_{fb}代表平带电位、k代表波尔兹曼常数、T代表热力学温度、e代表电子电量、ε代表钝化膜介电常数、ε_0代表真空介电常数、N_D代表钝化膜上施主浓度。

莫特-肖脱基曲线上直线部分斜率越大则N_D越小、钝化膜缺陷越少[20]。从图4中可以看出，碳钢在Mo+N溶液中莫特-肖脱基曲线上直线部分斜率最大、在N溶液中的次之、在Mo溶液中莫特-肖脱基曲线上直线部分斜率最小，这说明在Mo+N溶液中碳钢表面钝化膜缺陷最少。

3.4 XPS谱

图5为碳钢在3种溶液中极化后表面钝化膜和自然钝化膜的XPS谱。可以看出，在碳钢表面自然钝化膜和在N溶液中极化后碳钢表面钝化膜上XPS主要探测到了Fe、C和O 3种元素，而在Mo溶液和Mo+N溶液中极化后碳钢表面钝化膜上除了Fe、C和O 3种元素之外还有Mo。

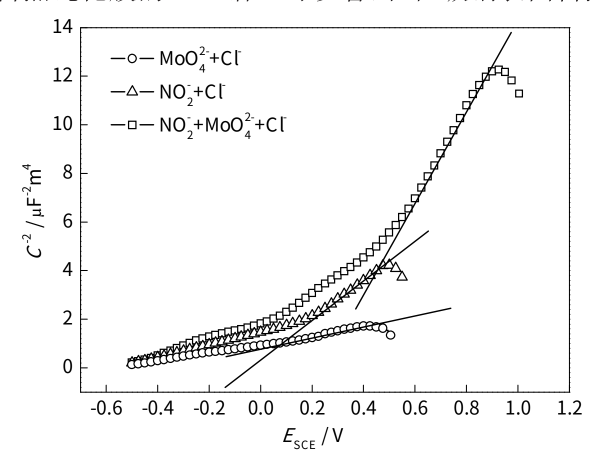


图4 碳钢在3种溶液中的莫特-肖脱基曲线

Fig.4 Mott-Schottky plots of mild steel in the three solutions

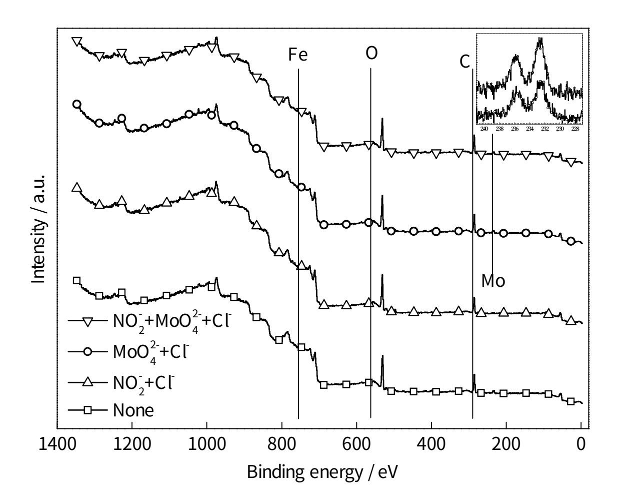
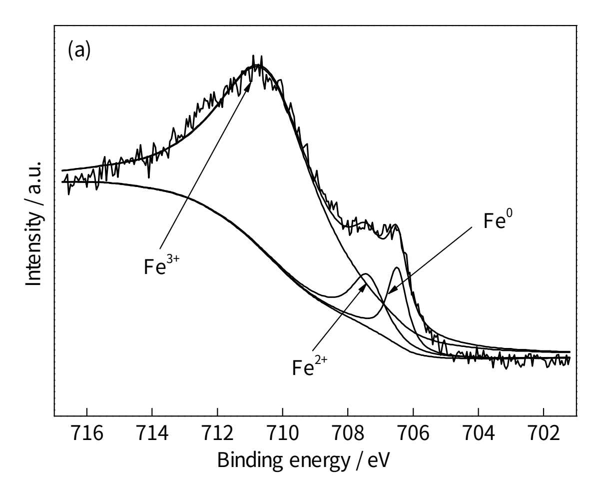
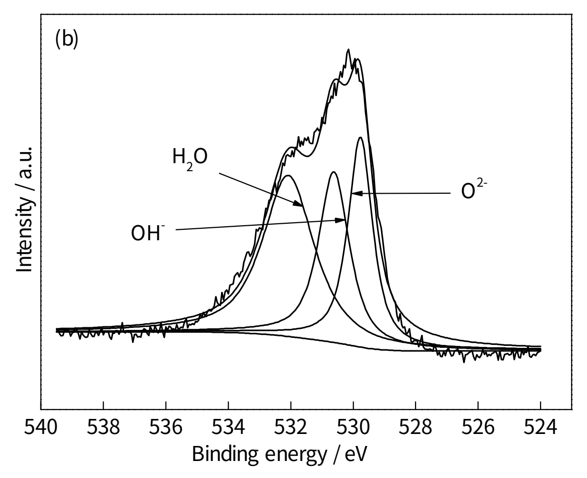


图5 碳钢在3种溶液中极化后表面钝化膜和自然钝化膜的XPS谱

Fig.5 XPS spectra of passive film on mild steel polarized in the three solution and on mild steel exposed in air environment

图6为碳钢在Mo+N溶液中极化后表面钝化膜中Fe、O和Mo 3种元素的XPS谱。从图6a中可以看出，Fe的XPS谱可以被分成结合能为711.95，





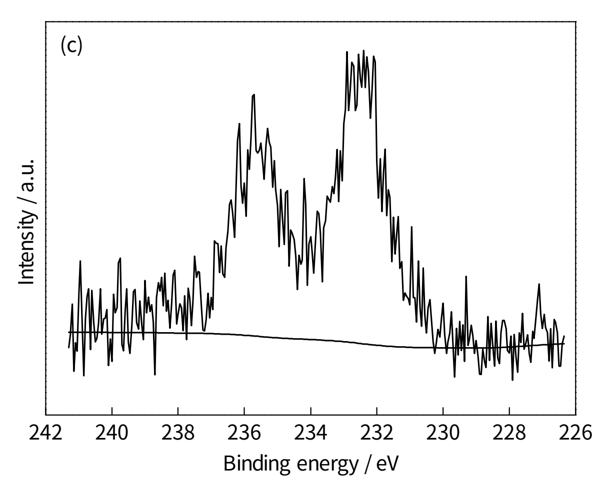


图6 碳钢在Mo+N溶液中极化后表面钝化膜中Fe、O和Mo的XPS谱

Fig.6 XPS spectra of of mild steel polarized in Na_2MoO_4+ $NaNO_2$+NaCl solution: (a) Fe, (b) O, (c) Mo

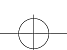


表2 钝化膜中不同价态元素的原子分数和比值

Table 2 Atomic percentage contents of the elements in passive films

Environment	Fe^{3+}	Mo^{6+}	O^{2-}	(Fe^{3+}∶Fe^{2+})	(Fe^{3+}∶O^{2-})
Air	27.25%	---	34.90%	0.72	2∶2.6
Na_2MoO_4+NaCl	58.06%	8.34%	27.67%	9.79	---
$NaNO_2$+NaCl	38.94%	---	56.38%	8.32	2∶2.9
Na_2MoO_4+$NaNO_2$+NaCl	63.30%	7.32%	23.21%	10.27	---

710.20和706.90 eV的3个小峰，分别对应于Fe^{3+}，Fe^{2+}和Fe^0，其中Fe^0的XPS信息应来自碳钢基体[21]，Fe^{2+}的信息可能是样品暴露在空气中被部分氧化所致[22]；Fe^{3+}则来自碳钢表面钝化膜[5]。

图6b中，O的XPS谱也可以被分成3小小峰，结合能为532.10，530.60和529.75 eV，分别对应于H_2O、OH^-和O^{2-}。其中，H_2O的XPS信息来自样品表面物理吸附或者化学吸附的水分[23]；O^{2-}和OH^-的XPS信息来自碳钢表面钝化膜[21]。图6c中，Mo的XPS谱表现出自旋轨道分裂形成的双峰[24]，对应Mo^{6+}的存在。

对碳钢在几种不同溶液中极化后表面钝化膜和自然钝化膜的XPS谱图进行数据处理，钝化膜中不同价态元素的原子分数及其比值列于表2中。

从表2可以看出，在N溶液中形成的钝化膜中Fe^{3+}和O^{2-}含量的比值为2∶2.9，十分接近2∶3，这说明碳钢在N溶液中极化后其表面钝化膜的主要成分是Fe_2O_3；同时Fe^{3+}/Fe^{2+}的比值也由自然钝化膜中的0.72增大到8.32，说明NO_2^-的存在促进了Fe_2O_3的形成[5]。

另一方面，碳钢在Mo溶液中极化后其表面钝化膜中Fe^{3+}的含量明显上升，并含有8.34%的Mo^{6+}。Al-Refaire等[24]根据XPS的分析结果认为碳钢在含MoO_4^{2-}的NaCl溶液 (pH=8.0) 中表面有$Fe_2(MoO_4)_3$存在，本文XPS的结果与上述文献报道一致，说明碳钢在Mo溶液中极化后其表面钝化膜可能主要由Fe_2O_3和$Fe_2(MoO_4)_3$组成。

从表2中还可以看出，碳钢在Mo+N溶液中极化后其表面钝化膜的组成与Mo溶液中形成钝化膜的组成非常相似，但是Fe^{3+}的含量上升、Fe^{3+}/Fe^{2+}的比值有所增大，因此钝化膜的组成可能仍然是Fe_2O_3+$Fe_2(MoO_4)_3$，但是由于NO_2^-的作用，Fe_2O_3的含量更高。

NO_2^-对碳钢表面具有明显的钝化作用，在中性和碱性溶液中，可以发生如下反应[25]：

$$2Fe^{2+} + 2OH^- + 2NO_2^- \rightarrow 2NO + \gamma-Fe_2O_3 + H_2O \quad (2)$$

生成的γ-Fe_2O_3钝化膜对于碳钢基体具有良好的保护作用。而碳钢在MoO_4^{2-}作用下表面形成的$Fe_2(MoO_4)_3$也可以强化钝化层对碳钢基体的保护作用[24]。在Mo+N溶液中，由于MoO_4^{2-}和NO_2^-同时存在，NO_2^-反应形成γ-Fe_2O_3对自然钝化膜的修复作用以及MoO_4^{2-}反应形成$Fe_2(MoO_4)_3$对钝化层的强化作用同时发生，在碳钢表面形成了Fe_2O_3+$Fe_2(MoO_4)_3$复合钝化膜。由于Mo+N溶液中NO_2^-和MoO_4^{2-}的含量分别只是N溶液中NO_2^-含量和Mo溶液中MoO_4^{2-}含量的一半，这表明MoO_4^{2-}和NO_2^-两者之间在促进钝化方面存在协同作用。这种协同作用使Fe_2O_3+$Fe_2(MoO_4)_3$复合钝化膜的阻抗明显增大、缺陷减少，钝化能力增强，因此抑制了亚稳态小孔的形核，进而抑制了亚稳态小孔向稳态小孔的转变，使得碳钢在Mo+N溶液中的E_m值和E_b值最正、(E_b−E_m) 值最大。

4 结论

(1) MoO_4^{2-}和NO_2^-的联合应用可以在碳钢表面形成一层Fe_2O_3+$Fe_2(MoO_4)_3$复合钝化膜，与MoO_4^{2-}或NO_2^-单独应用时碳钢表面钝化膜相比，这层复合钝化膜的阻抗较大、缺陷较少，对碳钢的保护作用大大加强。

(2) Fe_2O_3+$Fe_2(MoO_4)_3$复合钝化膜的存在不仅使碳钢的亚稳态孔蚀电位和孔蚀击穿电位发生明显正移，而且显著提高了两者之间的间隔，对抑制亚稳态小孔的形核以及亚稳态小孔向稳态小孔的转变效果明显。

参考文献

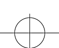
[1] Frankel G S. Pitting corrosion of metals a review of the critical factors [J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145(6): 2186

[2] Pistorius P C, Burstein G T. Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel [J]. Corros. Sci., 1994, 36(3): 525

[3] Frankel G S, Stockert L, Hunkeler F, et al. Metastable pitting of stainless steel [J]. Corrosion, 1987, 43(7): 429

[4] Tang Y M, Zuo Y, Zhao X H. The metastable pitting behaviors of mild steel in bicarbonate and nitrite solutions containing Cl^- [J]. Corros. Sci., 2008, 50(4): 989

[5] Dong Z H, Shi W, Zhang G A, et al. The role of inhibitors on the repassivation of pitting corrosion of carbon steel in synthetic carbonated concrete pore solution [J]. Electrochim. Acta, 2011, 56(17):





5890

[6] Dong Z H, Shi W, Guo X P. Initiation and repassivation of pitting corrosion of carbon steel in carbonated concrete pore solution [J]. Corros. Sci., 2011, 53(4): 1322

[7] Sherbini E E, Rehim S S. Pitting corrosion of zinc in Na_2SO_4 solutions and the effect of some inorganic inhibitors [J]. Corros. Sci., 2000, 42(5): 785

[8] Sherbini E E. Perchlorate pitting corrosion of tin in Na_2CO_3 solutions and effect of some inorganic inhibitors [J]. Corros. Sci., 2006, 48(5): 1093

[9] Haleem S M, Wanees S A, Aal E E, et al. Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel IV: Variation in the pitting corrosion current in relation to the concentration of the aggressive and the inhibitive anions [J]. Corros. Sci., 2010, 52(5): 1675

[10] Refaey S A, Rehim S S, Taha F, et al. Inhibition of chloride localized corrosion of mild steel by PO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} and NO_2^- anions [J]. Appl. Surf. Sci., 2000, 158(3/4): 190

[11] Haleem S M, Wanees S A, Aal E E, et al. Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel II: Role of some anions in the initiation and inhibition of pitting corrosion of steel in $Ca(OH)_2$ solutions [J]. Corros. Sci., 2010, 52(2): 292

[12] Deyab M A, Rehim S S. Inhibitory effect of tungstate, molybdate and nitrite ions on the carbon steel pitting corrosion in alkaline formation water containing Cl^- ion [J]. Electrochim. Acta, 2007, 53 (4): 1754

[13] Jabeera B, Shibli S M, Anirudhan T S. Synergistic inhibitive effect of tartarate and tungstate in preventing steel corrosion in aqueous media [J]. Appl. Surf. Sci., 2006, 152(10): 3520

[14] Zuo Y, Wang H T, Zhao J M, et al. The effects of some anions on metastable pitting of 316L stainless steel [J]. Corros. Sci., 2002, 44 (1): 13

[15] Fujioka E, Nishihara H, Aramaki K. The inhibition of pit nucleation and growth on the passive surface of iron in a borate buffer solution containing Cl^- by oxidizing inhibitors [J]. Corros. Sci., 1996, 38(11): 1915

[16] Tang Y M, Zuo Y, Wang J N, et al. The metastable pitting potential and its relation to the pitting potential for four materials in chloride solutions [J]. Corros. Sci., 2014, 80(3): 111

[17] Jiang Z L, Dai X, Norby T, et al. Investigation of pitting resistance of titanium based on a modified point defect model [J]. Corros. Sci., 2011, 53(2): 815

[18] Feng X G, Zuo Y, Tang Y M, et al. The degradation of passive film on carbon steel in concrete pore solution under compressive and tensile stresses [J]. Electrochim. Acta, 2011, 58(12): 258

[19] Cheng Y F, Luo J L. Electronic structure and pitting susceptibility of passive film on carbon steel [J]. Electrochim. Acta, 1999, 44 (17): 2947

[20] Tang Y M, Zhao X H, Mao J P, et al. The electrochemical characteristics of pitting for two steels in phosphate buffer solution with chloride [J]. Mater. Chem. Phys., 2009, 116(2/3): 484

[21] Feng X G, Zuo Y, Tang Y M, et al. The influence of strain on the passive behavior of carbon steel in cement exact [J]. Corros. Sci., 2012, 65(12): 542

[22] Ju P F, Zuo Y, Tang Y M, et al. The enhanced passivation of 316L stainless steel in a simulated fuel cell environment by surface plating with palladium [J]. Corros. Sci., 2013, 66(1): 330

[23] Luo H, Dong C F, Li X G, et al. The electrochemical behavior of 2205 duplex stainless steel in alkaline solutions with different pH in the present of chloride [J]. Electrochim. Acta, 2012, 64(3): 211

[24] Al-Refaie A A, Walton J, Cottis R A, et al. Photoelectron spectroscopy study of the inhibition of mild steel corrosion by molybdate and nitrite anions [J]. Corros. Sci., 2010, 52(2): 422

[25] Reffass M, Sabot R, Jeannin M, et al. Effects of NO_2^- ions on localized corrosion of steel in $NaHCO_3$+NaCl electrolytes [J]. Electrochim. Acta, 2007, 52(27): 7599

